

MRE 04-14-02 # A 0400

0360

Law Offices  
**Jordan and Hamburg LLP**

Chanin Building

122 East 42nd Street  
New York, N.Y. 10168

C. Bruce Hamburg  
Frank J. Jordan

Herbert F. Ruschmann  
Jacqueline M. Steady<sup>1</sup>  
Marvin Turken, P.C.  
Alfred D'Andrea, P.C.<sup>2</sup>

Of Counsel  
Thomas M. Furth  
Lawrence I. Wechsler

Paralegal  
Michelle C. Ramos  
<sup>1</sup>Pa. Bar only  
<sup>2</sup>Va. and D.C. Bars only



Telephone (212) 986-2340  
Facsimile (212) 953-7733

Patents, Trademarks  
and Copyrights

email: jandh@plawattorneys.com  
jandh@plaw-worldwide.com

www.plaw-worldwide.com

Telex 237057 JAH UR

Cable Address: PATENTMARK

Washington Office  
Suite 520  
2361 Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202

April 9, 2002

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark Office  
Washington, D.C. 20231

Re: Application of : Akio USUI  
Serial No. : 10/087,480  
Filed : March 1, 2002  
For : FLOWING EXOTHERMIC COMPOSITION, HEATER  
ELEMENT USING THE SAME AND PROCESS FOR  
MANUFACTURING THE SAME  
Our Ref. : F-7056

Sir:

A right of priority under 35 U.S.C §119 is hereby claimed based on applicant's following corresponding foreign application(s):

<u>Country</u>	<u>No.</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2001-056873	March 1, 2001
Japan	2001-150624	May 21, 2001

A certified copy of each of said foreign applications is annexed hereto.

Respectfully submitted,

JORDAN AND HAMBURG LLP

By *C.B. Hamburg by HJ Ruschmann*  
C. Bruce Hamburg  
Reg. No. 22,389  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 35,341

CBH/mh  
Enc.

Certificate of Mailing Under 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS, WASHINGTON, DC 20231 on April 9, 2002.

Herbert F. Ruschmann  
(Name)

*Herbert F. Ruschmann*  
(Signature)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application: 2001年 5月21日

出願番号  
Application Number: 特願2001-150624

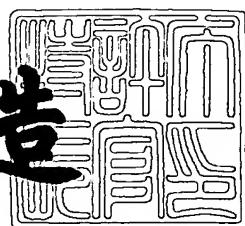
[ ST.10/C ]: [JP2001-150624]

出願人  
Applicant(s): 株式会社元知研究所

2002年 2月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3007821

【書類名】 特許願

【整理番号】 P010521

【提出日】 平成13年 5月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61F 7/08

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県栃木市祝町12-6 株式会社元知研究所内

【氏名】 白井 昭男

【特許出願人】

【識別番号】 395023565

【住所又は居所】 栃木県栃木市祝町12-6

【氏名又は名称】 株式会社元知研究所

【代理人】

【識別番号】 100084630

【住所又は居所】 大阪府堺市上野芝町5丁5番10号

【弁理士】

【氏名又は名称】 澤 喜代治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064493

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9507155

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 流動性発熱組成物及びこれを用いた発熱体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 包材内に積層、封入されて発熱体を形成するための発熱組成物であって、この発熱組成物は流動性で管理されてなるものであることを特徴とする流動性発熱組成物。

【請求項2】 流動性発熱組成物が塑性流動性で管理されてなるものである請求項1に記載の流動性発熱組成物。

【請求項3】 流動性が、温度20°Cにおいて、0.5~20kg/cm<sup>2</sup>の範囲である請求項1又は2に記載の流動性発熱組成物。

【請求項4】 流動性発熱組成物が、包材内に積層、封入された後、当該流動性発熱組成物中のバリアー用となっている水分が前記包材及び／又は包材に設けられた吸水シートに移動することによって、前記流動性発熱組成物内部に連続的な空隙が形成されるものである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の流動性発熱組成物。

【請求項5】 流動性発熱組成物中には、空隙形成用纖維が含有されてなる請求項1ないし4のいずれか1項に記載の流動性発熱組成物。

【請求項6】 空隙形成用纖維が、疎水性の空隙形成用纖維である請求項5に記載の流動性発熱組成物。

【請求項7】 空隙形成用纖維は、平均纖維長が3mm以下で、且つ平均纖維径が500ミクロン以下のものである請求項5又は6に記載の流動性発熱組成物。

【請求項8】 空隙形成用纖維が、多分枝構造体の空隙形成用纖維である請求項5ないし7のいずれか1項に記載の流動性発熱組成物。

【請求項9】 多分枝構造体の空隙形成用纖維において、その幹部の平均径が500ミクロン以下である請求項8に記載の流動性発熱組成物。

【請求項10】 多分枝構造体の空隙形成用纖維において、その枝部が、100ミクロン以下の平均径である請求項8又は9に記載の流動性発熱組成物。

【請求項11】 空隙形成用纖維が、有機質及び／又は無機質の空隙形成用纖

維である請求項5ないし10のいずれか1項に記載の流動性発熱組成物。

【請求項12】 空隙形成用纖維が、ポリオレフィン纖維である請求項5ないし11のいずれか1項に記載の流動性発熱組成物。

【請求項13】 請求項1ないし12のいずれか1項に記載の流動性発熱組成物が、少なくとも一部に通気性を有する包材内に積層、封入されてなることを特徴とする発熱体。

【請求項14】 通気性の吸水シートが流動性発熱組成物の片面又は両面を覆ってなることを特徴とする請求項13に記載の発熱体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、包材内に積層、封入されて発熱体を形成するための流動性発熱組成物及びこれを用いた発熱体に関し、製造時の取り扱い性が至極良好で任意の形状の発熱体を簡便に製造できる上、流動性発熱組成物は包材内に均等な厚さに分布・維持することができ、特に、製造後に当該流動性発熱組成物中のバリヤー用水分を前記の包材及び／又は包材に設けられた吸水シートに移動させ、前記流動性発熱組成物内部に連続的な空隙が形成されるように構成することにより、製造時における発熱物質のロスの防止及び複雑な温度制御等が可能となる流動性発熱組成物及びこれを用いた発熱体に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、いわゆる使い捨てかいろとして、通気性又は非通気性を有するフィルム状ないしシート状の基材と、通気性を有するフィルム状ないしシート状の被覆材とからなる偏平な包材内に、粉末状の発熱組成物を封入した発熱体が広く普及、利用されている。

##### 【0003】

このように発熱組成物が粉末状に形成されていると、粉末状の発熱組成物は、発熱反応、つまり酸化反応が発生し易い最適の状態で配合されており、しかも粉末状で多孔質体であるから、表面積が広く、空気との接触が極めて良好である上

、空気と接触すると直ちに酸化反応が生じるのである。

#### 【0004】

従って、製造時において、発熱組成物を適正な配合比で配合している間、或いは発熱組成物を製造し、得られた発熱体を非通気性の包材内に封入するまでの間に、空気との酸化反応、つまり発熱反応が起こり、発熱組成物における発熱物質のロスが生じると共に発熱組成物の品質が低下するなど、特に、薄型のシート状発熱体の製造において問題があった。

#### 【0005】

又、現在市販されている粉末状の発熱組成物を充填した使い捨てカイロ、温熱用具は、いずれも低温やけどの危険性があるため就寝中の使用を禁止しているが、これは保温状態の良い寝具の中で使用すると、熱が蓄積され発熱反応がさらに加速し、発熱過剰状態になり、所定の発熱温度を超える著しい温度上昇が起きて低温火傷の恐れが生じるからである。

#### 【0006】

中でも、靴の中に設置して使用される発熱体の場合、従来の方法では、靴の中で使用するため空気の供給が大きく削減されるため、包材の通気量を大きくし、靴を履いている状態で適度な温度になるように設計されており、このため靴を脱いでいると急激に高温になり、持続時間が極端に短くなる。このため、この種、発熱体は靴の中以外の使用を禁止している。また、履物の種類により温度が異なり、温度が上がり過ぎたり、逆に温まらないなどの問題が生じていた。

#### 【0007】

また、現在主流となっている貼るタイプの薄型（シート状）の発熱体は、粉末状の発熱組成物を包材に充填した後に、ロール圧延等でシート状に圧縮するものであるため、製造工程での厚みのバラツキが生じ、発熱体を均一なシート状に形成することができないのであり、更に輸送時や使用時等においても包材内で発熱組成物の移動が起こり凸凹で違和感を覚えたり、温度分布にバラツキが生じ低温やけど等の皮膚障害が起こるという問題も生じていた。

#### 【0008】

加えて、通気フィルムに針穴を使用すると、粉末が袋内で自由に移動しシート

状にならず、粉末が穴から飛び出し、衣類、靴や靴下を汚すという問題があり、一方、通気フィルムに多孔質フィルムを使用すると、疑似的なシート状になるが厚みが均一にならず、また、多孔質フィルムの通気量は、ロットごと及びロット内のバラツキも大きいため、通気量の規格巾は±30%程度必要であり、発熱温度を大きく左右するため、製品の温度規格巾を狭くできないのが現状である。また、靴用に使用した場合は、靴を脱いだ時に高温になり水蒸気圧が増し、発熱体が膨らみ、足を入れたときに破裂する危険性もあった。

## 【0009】

そこで、本発明者は、これらの種々の問題を解決するために、発熱組成物の発熱反応を抑制して、製造時の発熱反応による発熱組成物のロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固に伴う種々の弊害を防止し、高速で超薄形の発熱体を製造でき、しかも発熱組成物を包材内に均等に分布、固定させることによって当該発熱組成物の移動、片寄りを防止する上、発熱組成物の過剰な発熱反応を極力避ける発熱体につき銳意検討を重ねて来た。

## 【0010】

その結果、本発明者は、粉末状の発熱組成物に替えて、「粘体状の発熱組成物」、即ち粘度によってその粘性を管理した発熱組成物を用いると、スクリーン印刷、グラビア印刷やコーティング等によって、フィルム状ないしシート状の基材上に積層が至極容易で、且つ高速で超薄型の発熱体を製造できる上、発熱組成物を包材内に積層する際の単位面積当たりの積層量を正確且つ均等に分布させることができ、しかも、この粘体状の発熱組成物においては、その中の水分或いは遊離水ないし水分を含むゲル中の水分が空気遮断層（以下、バリヤー用水分という。）となるため、粉末状発熱組成物に比べて空気との接触が著しく少なく、従って、製造工程中における発熱反応を停止でき、金属粉などの発熱物質のロスを少なくすることができることを見出し、特許出願を行っている（特開平9-75388号公報）。

## 【0011】

ところが、この粘体状の発熱組成物にはこのような優れた利点がある一方、吸水性ポリマー及び／又は増粘剤の種類や配合量更に水分量によって発熱組成物が

緻密になり、更に発熱反応に伴って当該発熱組成物の体積が縮小するため、発熱組成物内部への空気を供給する空隙の形成が不完全なため、空気の供給が不足し、発熱効率が低下するという問題があった。

#### 【0012】

そこで、本発明者は、この粘体状の発熱組成物に骨材粒子を配合することにより、この骨材粒子が、発熱反応に伴う体積変化を防止し、空気の供給通路を逐次拡大、形成して発熱体内部の発熱組成物と空気との接触を至極良好にし、長時間に亘って発熱反応が持続することを見いだし、特許出願を行った（特開平10-192329号公報）。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平9-75388号公報或いは特開平10-192329号公報に開示された「粘体状の発熱組成物」を用いて発熱体を製造する場合にあっては、製造時の積層工程において、当該発熱組成物をヘッドやコーチャーに供給し、ヘッドから基材上に押し出す際に、骨材の種類や量によっては、定量性にバラツキが生じたり、当該発熱組成物から水分が流出、分離したりして混合比が不均一になり性能にバラツキが生じたり、ポンプに大きな負担がかかり、モーターが発熱したり、ストップしたりする等の問題の発生が多々報告されている。

#### 【0014】

この問題は発熱組成物の「粘性」に起因するものであると考えられていたが、同じ粘性値（粘度）を有する発熱体であっても、この問題が発生する場合と発生しない場合があり、現在に至るまで、その原因について解明されるには至っていなかった。

#### 【0015】

そこで、この問題の発生原因について、本発明者が検討、調査したところ、この問題は発熱組成物の「粘性」に起因するものではなく、発熱組成物の「流動性」が大きな原因になっていることが確認されたのである。

#### 【0016】

即ち、発熱組成物の流動性が悪いと、当該発熱組成物をヘッドやコーチャーに供

給し、ヘッドからシート状に押し出す際に、非常に大きな力が必要となり、このため押し出し用のモーターに負担がかかり、モーターが発熱したり、ストップしたりする上、発熱組成物から水分が絞り出される結果、定量性にバラツキを生じ、製造された発熱体の発熱性能にも影響を与えていたのである。

## 【0017】

ところが、現在に至るまで、この流動性に対する認識は発熱組成物の粘性に比例するもの或いは同意義を有するものと考えられており、粘性を有する発熱組成物は流動性を有し、従って、粘性さえ管理すれば流動性もそれに応じた値になると認識されていたのである。

## 【0018】

しかしながら、この点に関して本発明者がいくつかの発熱組成物について試験・検討したところ、前記の考えは全く間違った認識であり、即ち、粘性と流動性は否なるものであり、粘性が低ければ流動性が良いものとなるとは限らず、逆に粘性が高いものであっても流動性が良好なものも存在し、粘性の管理のみをもって発熱組成物の流動性を管理することはできないとの知見を得たのである。

## 【0019】

そこで本発明者は、発熱組成物を流動性で管理することにより、前述の問題が解消し、製造工程において印刷技術やコーティング等の技術が利用できる上、非常に簡易且つ正確に定量（計量）でき、発熱体の品質を向上することができるとの知見を得たのである。

## 【0020】

又、発熱組成物を流動性で管理することにより、当該発熱組成物をポンプ等によりパイプ輸送することが可能となり、原料タンクから積層工程に至るまで空気との接触無しで、直接包材上に積層できるとの知見も得た。

## 【0021】

更に、この流動性をもって管理してなる発熱組成物は、水分を多量に含有し、係る水分が空気に対するバリア用水分となり、当該発熱組成物中と空気の接触を防止するため、製造時における発熱による発熱物質のロスがなく、品質の低下を防止できるとの知見も得た。

## 【0022】

この流動性をもって管理してなる発熱組成物について、包材内に積層、封入した後に、当該発熱組成物中のバリヤー水分が前記包材及び／又は包材に設けられた吸水シートに移動するように構成することによって、前記発熱組成物内部において連続的な空隙が形成される結果、発熱組成物の内部における発熱反応が円滑になるとの知見も得たのである。

## 【0023】

ところで、流動性が低い場合には、伸縮性の包材や強度の弱い吸水シートへの積層時に伸びたり切れたりする問題があるが、流動性が高いと小さな圧力で均一に積層できこれらの問題を回避できるとの知見も得た。

## 【0024】

一般に、骨材を配合すると流動性は低下するため、増粘剤や水分を増加させる必要があるが、このように構成すると、発熱反応性が低下し問題の解決にならないとの知見も得た。

## 【0025】

そこで、骨材を配合しても増粘剤の量や水分を増加させずに流動性を低下させない骨材が求められていた。疎水性の骨材の配合により、発熱組成物中の水分の移動が早くなり、短時間で発熱組成物内部に連続的な空隙が形成でき、著しく発熱反応効率が向上し、さらに、酸化された鉄粉どうしが結合することを防止しすることができる結果、使用中ないし使用後における発熱体の柔軟性を損なうこと無くなり、柔軟性や使用感を向上させることができるとの知見も得た。

## 【0026】

本発明は、前記技術的知見に基づき完成されたものであって、即ち、包材内に積層、封入されて発熱体を形成するための発熱組成物において、この発熱組成物が流動性をもって管理されていることによって、製造時の発熱物質のロスを防止し、取り扱い性が至極良好で任意の形状の発熱体を簡便に製造できる上、コーターの押し出し用ポンプ等に過度の負荷を与えることなく、発熱組成物を包材内に均等な厚さに分布・維持することができ、特に、前記発熱組成物が前記包材内に積層、封入された後、当該発熱組成物中のバリヤー用水分が前記の包材及び／又

は包材に設けられた吸水シートに移動するように構成することにより、前記発熱組成物内部に連続的な空隙が形成され、複雑な温度制御が可能となる流動性発熱組成物及びこれを用いた発熱体を提供することを目的とする。

## 【0027】

## 【課題を解決するための手段】

本発明に係る流動性発熱組成物（以下、「本発明物」という。）は、前記目的を達成するため、包材内に積層、封入されて発熱体を形成するための発熱組成物であって、この発熱組成物は流動性で管理されたものであることを特徴とする。

## 【0028】

又、本発明に係る発熱体（以下、「本発明発熱体」という。）は、前記目的を達成するため、前記本発明物が少なくとも一部に通気性を有する包材内に積層、封入されてなることを特徴とする。

以下、本発明物及び本発明発熱体について順に詳細に説明する。

## 【0029】

本発明物は、従来のような粉末状の発熱組成物ではなく、流動性で管理される流動性発熱組成物である点に特徴を有する。

## 【0030】

この本発明物としては、空気中の酸素と反応して発熱反応を起こす成分からなり、しかも流動する性質を発現するものであれば特に限定されるものではない。

## 【0031】

具体的には、例えば、本発明物を構成する各成分において、水分や他の成分との配合割合を調整することによって得られる。

## 【0032】

ところで、本発明物の流動性発熱組成物は、流動性で管理された発熱組成物であり、現段階においては、後述するテキスチャーアナライザー（英國、S t a b l e Micro Systems社製、型式TX-XT2i）等を用いた測定方法により、その流動性の値を測定し、管理するのが好ましいが、将来的に流動性を測定する他の方法或いは装置が確立され、その測定値と前記テキスチャーアナライザーを用いた測定方法による測定値との間に一定の相関性が得られるので

あれば、その方法を用いて流動性を測定し、管理することは、本発明の技術的思想において当然予定されている事項である。

#### 【0033】

本発明物は、このような構成を有する結果、以下に述べる種々のメリットが発生するのである。

#### 【0034】

即ち、本発明物においては流動性を有するため、本発明物をヘッドやコーチーに供給し、ヘッドから孔版や凹版上に押して升計量するためドクターでかきとる際に、小さな力で速やかに押し出し、円滑に余分な発熱組成物をかきとりができるようになり、このため押し出し用のモーターに負担がかかり難く、モーターが発熱したり、ストップしたりすることなく、例えば転写、厚塗印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、吹き付けなどの公知の転写・印刷技術を用いたり、ヘッドコーチー、ローラー、アプリケーター等により塗工やコーティングによって、基材上に至極容易に転写、積層できる上、高速で超薄型の発熱体を製造できるのであり、しかも非常に簡易に且つ正確に定量（計量）でき、発熱組成物を包材に均等に分布させることができるのである。

#### 【0035】

又、発熱組成物を流動性で管理することにより、当該発熱組成物をポンプ等によりパイプ輸送することが可能となり、原料タンクから積層工程に至るまで空気との接触無しで、直接包材上に積層できるのである。

#### 【0036】

更に、この流動性をもって管理してなる発熱組成物は、発熱物質が水分に覆われ、係る水分が空気に対するバリヤーとなり、当該発熱組成物中と空気の接触を防止するため、製造時における発熱による発熱物質のロスがなく、品質の低下を防止できるのである。

#### 【0037】

本発明物においては、発熱物質と、炭素成分及び／又は金属の塩化物と水を構成成分とし、全体として流動性を有するものが挙げられる。この場合、所要により、吸水性ポリマー及び／又は増粘剤を配合してもよいのである。

## 【0038】

これらの成分の混合装置としては、通常のものでよいが、全成分又は水分が少ない配合で、空気との接触の大きい粉体状で長時間混合されると、発熱を開始し、水分が蒸発し流動性が変化するので、短時間に流動性が発現する粘体状とし得る混練装置が望ましい。極力発熱を抑えるためには、発熱物質以外の成分を粘体状にしてから発熱物質を加えることが望ましく、発熱物質の投入を何回かに分けることが、発熱状態を短時間にでき、混合機の負荷を少なくするためにも更に望ましい。

## 【0039】

本発明物における流動性を有する発熱組成物としては、発熱組成物が流動性を有し、且つ、所要の温度特性が得られるものであれば特に制限されるものではないが、具体的には、例えば発熱物質100重量部に対し、吸水性ポリマー0.1～10重量部及び／又は増粘剤0.1～10重量部と、炭素成分1.5～20重量部及び／又は金属の塩化物1～15重量部、の範囲とし、更に発熱物質100重量部に対し、無機系或いは有機系の保水剤0.5～10重量部、pH調整剤0.1～5重量部から選ばれた少なくとも1種が配合されたものが好ましく、特に、この混合物には水を加えて、全体として流動性を有するように形成される。この場合において、金属の塩化物の所定量を水に溶解ないし分散し、これを吸水性ポリマー及び／又は増粘剤と炭素成分及び／又は金属の塩化物からなる混合物に加えて、全体として流動性を有するように形成しても良いのである。

## 【0040】

前記吸水性ポリマーとしては、例えば特開平10-155827号公報に記載されているものがその例として挙げられるのであり、具体的には、例えば株式会社クラレ社製のK1ゲル201-K、K1ゲル201-F2、三洋化成工業株式会社製のサンフレッシュST-500MPS等が挙げられる。

## 【0041】

本発明において、増粘剤としては、主として、水や金属の塩化物水溶液を吸収し、粘稠度を増大させるか、チキソトロピー性を付与する物質が挙げられるのであり、ベントナイト、活性白土、ステアリン酸塩、ポリアクリル酸ソーダ等のポ

リアクリル酸塩、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム、ローカストビーンガム、グアーガム、アラビアガム、アルギン酸ソーダ等のアルギン酸塩、ペクチン、カルボキシビニルポリマー、デキストリン、 $\alpha$ 化澱粉、加工用澱粉などの澱粉系吸水剤、カラギーナン、寒天などの多糖類系増粘剤、CMC、酢酸エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース又はヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体系増粘剤、水溶性セルロースエーテル、N-ビニルアセトアミド、アクリル系エマルジョン、ウレタン系エマルジョン等から選ばれた1種又は2種以上の混合物が挙げられるのであり、これらの増粘剤は、主として、水や金属の塩化物水溶液を吸収し、流動性を増大させるものである。

## 【0042】

本発明で用いられる発熱物質、炭素成分、金属の塩化物としては、例えば特開平10-155827号公報に記載されているものがその例として挙げられる。

## 【0043】

又、前記pH調整剤としては水酸化カルシウム等の通常使用されているpH調整剤が挙げられる。

## 【0044】

本発明物は、流動性で管理されたものであるが、この流動性発熱組成物は、粘性流動性のもの或いは塑性流動性のもの、のいずれでも良いが、ある程度の力が加わるまでは変形が起こらない塑性流動性を発現する流動性発熱組成物が、均一に転写し易いので望ましい。つまり粘性流動性を発現する流動性発熱組成物は加えられた外力に応じて直ちに比例的な変化が起きるので、比較的転写量がバラツキ易いので好ましくない。

## 【0045】

そして、本発明物は、前述のように、流動性で管理されてなるものであり、その流動性としては、製造工程において用いられる印刷方式やコーティングのヘッドやコーチャー或いは押しだし用ポンプの性能等に応じて適宜決定すればよいが、現段階では、温度20℃において、前記テキスチャーアナライザー（英國、Sta

ble Micro Systems社製、型式TX-XT2i) 等を用いた測定方法による測定値が0.5~20.0 kg/cm<sup>2</sup>の範囲であることが望ましい。

## 【0046】

流動性発熱組成物の流動性が、0.5 kg/cm<sup>2</sup>未満と小さすぎると、水分が至極過剰になって沈殿により成分の均一性が保持できず、また、増粘剤が至極過剰な場合反応性が悪くなったり、他の成分の転写量が不足し、発熱時間が短くなったり、転写後に発熱組成物が基材上の所定の領域外に滲み出たり、垂れが起これり易く、転写後に水分を多量に基材等に吸収させる必要があり、特殊な構造の基材等を用いたり、発熱体の構造を複雑にする必要があるので好ましくなく、一方、20 kg/cm<sup>2</sup>を超えると、流動性が低くなりすぎて当該発熱組成物をヘッドやコーナーに供給し、ヘッドから基材上に押し出す際に、非常に大きな力が必要となり、このため押し出し用のモーターに負担がかかり、モーターが発熱したり、ストップしたりする上、発熱組成物から水分が絞り出される結果、定量性にバラツキを生じ、製造された発熱体の発熱性能にも影響を与えるのであり、又、ポンプ等によるパイプ輸送が困難となるため好ましくない。

## 【0047】

従って、これらの理由から、更に、温度20℃において、スクリーン印刷の場合、1.0~10.0 kg/cm<sup>2</sup>の流動性範囲が好ましく、更に、2.0~7.0 kg/cm<sup>2</sup>の流動性範囲が特に好ましい。

## 【0048】

前記測定値は、テキスチャーアナライザー（英国、Stable Micro Systems (SMS) 社製、型式TX-XT2i) を用いたチューピングテストにより測定した。

ソフトウェア (Windows版) : SMS Texture Expert  
コンピューター：IBM社製 PC300PLを用いた。

## チューピングテストの方法

シリンダー中に流動性発熱組成物を約200g 天秤ではかりとり、表面をさじである程度平らにし、流動性発熱組成物のつめ具合及び流動性発熱組成物中の隔

間のバラツキを考慮するため、先ず始めに手動でシリンダー上部からピストンを下げる、一定の荷重（1Kg）をかけ、シリンダーの底穴から流動性発熱組成物の一部が出てから測定を開始し、一定速度（1.0mm／秒）で押し下げ、底穴から流動性発熱組成物が流出する際のピストンに掛かる荷重を、10.0mm間の荷重を前記テキスチャーアナライザーで測定した。この値が小さいほど流動性が高いことを意味する。

シリンダーの形状 底に10mmの丸穴の開いた内径50mmの円筒

ピストンの形状 外径48mmの円盤状板 厚み5mm

前記テキスチャーアナライザー（英国、S t a b l e M i c r o S y s t e m s (SMS) 社製、型式TX-XT2i）の測定プログラムの設定条件は以下のとおりにした。

T e s t T y p e : 圧縮による荷重測定

M e a s u r e T y p e : スタート位置に戻る

P r e - t e s t S p e e d : 1.0mm/sec

T e s t S p e e d : 1.0mm/sec

P o s t - t e s t S p e e d : 10.0mm/sec

D i s t a n n c e : 10.0mm

P r o b e : チューピングセル（インサート10mmφ穴） H D P / F E

P l a t f o r m : チューピングセル用プラットフォーム

T e m p e r a t u r e : 20°C

T r i g g e r : A u t o : 500g

P P S : 200

#### 【0049】

なお、一般にこのような発熱組成物においては、混練直後の流動性が最も高く、その後徐々に流動性が低くなっていくものであるが、本発明物における流動性の値は、転写、積層時の値である。

#### 【0050】

このように、本発明物においては、前記発熱組成物中の水分の配合率、更に吸水性ポリマー及び／又は増粘剤を配合、調整して、一定の流動性（及び粘性）を

有するように構成しているから、押し出し用モーター等に過度の負担をかけることなく、印刷やコーティングなどによる転写、積層が至極容易で、且つ高速で超薄型の発熱体を製造できるのであり、しかも、遊離水文又は含水ゲル中の水分がバリヤー用水分となってバリヤー層を形成し、空気の供給量が減少して発熱反応を実質的に停止する結果、一層空气中で安定し、製造時の発熱反応による発熱物質のロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固が一層防止されるメリットを発現するのである。

#### 【0051】

そして、製造後において、前記バリヤー用水分の一部ないし全部が包材及び／又は後述する吸水性シートに吸収されると、バリヤー層が喪失し、発熱組成物が緻密で表面積が小さい状態から多孔質で表面積が大きな状態になる結果、空気との接触が良好になる。

#### 【0052】

しかしながら、発熱組成物層を積層する厚さが厚い場合、例えば、発熱組成物の厚みが $800\mu m$ を超える場合等にあっては、発熱物質が水分を失うに従って微粉化し、発熱物質粒子間の間隙に充填され、緻密になったり、体積が縮小するために充分な空気の供給路が形成できなくなる結果、反応の継続性が不十分となって反応効率が低くなる場合がある。

#### 【0053】

このため、本発明物においては、前記発熱組成物が流動性を有する点に加えて、当該発熱組成物が包材内に積層、封入された後、当該発熱組成物中のバリヤー用水分が前記の包材及び／又は包材に設けられた吸水シートに移動することによって、前記発熱組成物内部に連続的な空隙が形成されるように構成することが好ましいのである。

#### 【0054】

即ち、発熱組成物内部に連続的な空隙が形成されるように構成することにより、発熱反応に伴う体積変化を防止し、空気の供給通路を逐次拡大、形成して内部の発熱物質と空気との接触が至極良好になり、発熱組成物の内部における発熱反応が円滑になり、長時間に亘って発熱反応が持続する上、発熱特性が良好な発熱

体が得られるのである。

【0055】

又、発熱組成物内部において連続的な空隙が形成されることにより、発熱反応により酸化された鉄粉同志が結合することを防止することができる結果、使用中ないし使用後における発熱体の柔軟性を損なうことが無くなり、柔軟性や使用感を向上させることができるのである。

【0056】

この発熱組成物内部に連続的な空隙を形成する方法としては、例えば、発熱組成物中に空隙形成用纖維を配合し、発熱組成物が包材内に積層、封入された後、当該発熱組成物中のバリヤー用水分が前記の包材及び／又は包材に設けられた吸水シートに移動することによって、前記発熱組成物内部に連続的な空隙が形成されるように構成することができる。

【0057】

この空隙形成用纖維としては、特開平10-192329号公報に開示されている如きの骨材粒子、例えば、活性白土、パーライト、シリカーアルミナ粉、シリカーマグネシア粉、か焼マグネシア、カオリン、軽石、ゼオライト、マグネシア粉、沈殿アルミナゲル、活性アルミナ、炭酸カルシウム、シリカゲル、クリストバライト、バーミキュライト、シリカ系多孔質物質、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩、ケイ石、ケイソウ土、アルミナ等の礫土、マイカ粉やクレー等の礫土ケイ酸質、タルク等の苦土ケイ酸質、シリカ粉、活性炭、木炭、有機質及び／又は無機質の短纖維、木粉又はパルプ粉等を用いることも可能である。

【0058】

ところが、特開平10-192329号公報に開示されている骨材粒子は、吸水性及び／又は保水性を有する粒子或いは有機質及び／又は無機質の短纖維が好ましいとされるものである。

【0059】

特開平10-192329号において、骨材粒子として吸水性及び／又は保水性を有するものが好ましいとされた理由は、吸水性及び／又は保水性を有する骨材粒子が発熱組成物中の水或いは塩水を保持し、発熱反応に伴って発熱組成物中

の水分が不足すると、骨材粒子から不足分の水或いは塩水を放出する旨の点で好ましいからである。

## 【0060】

中でも、特開平10-192329号における骨材粒子としては、多孔質のものが好ましく、これは、発熱反応によって水分が減少した場合、多孔質の骨材粒子自体が水分の補給と空気の供給通路との役目を併せ持つことを期待したものである。

## 【0061】

しかしながら、特開平10-192329号における骨材粒子は、発熱組成物の流動性を考慮して選択されたものではなく、本発明において、このような吸水性を有する骨材粒子を用いると、当該骨材粒子が発熱組成物中の水分を吸水し、発熱組成物の流動性を低下させ、流動性の管理を困難にするため、水分の配合量を増やす必要性が生じ、その結果、初期の発熱が遅くなったり、鉄イオンを含んだ水分が滲み出す等の問題が生じ、特に、骨材粒子として、アルミナやシリカ等の粉体を用いた場合において、この問題が一層顕著となる。

## 【0062】

なお、この問題は、包材及び／又は吸水性シートとして吸水性が高いものを用いること等により解決することができるが、コスト高となったり、柔軟性やシール強度等に悪影響を与える原因になる。

## 【0063】

そこで、本発明物において、発熱組成物内部に連続的な空隙を形成するための空隙形成用纖維としては、疎水性の空隙形成用纖維を用いることが好ましい。

## 【0064】

即ち、空隙形成用纖維として、疎水性の空隙形成用纖維を用いることにより、製造時においては、空隙形成用纖維が発熱組成物中の水分を吸収することなく良好な流動性を維持し、一方、包材内に積層、封入された後は、速やかに発熱組成物中のバリヤー用水分が放出され、同時に空隙形成用纖維が鉄粉や活性炭等を補足すると共にいわゆる三次元的な網目構造を構築し、連続的な空隙を形成することができるのである。

## 【0065】

又、この場合、発熱反応に必要な水分は、発熱組成物層内と包材及び／又は吸水性シートとに分かれて保持され、発熱反応に伴い逐次充分な量が供給されていることも確認しており、これより発熱組成物中の水分量を増やす必要はなく、初期の発熱が遅くなったり、鉄イオンを含んだ水分が滲み出す等の問題が生じないのである。

## 【0066】

ところで、本発明物においては、空隙形成用纖維の配合量、纖維長及び纖維太さ（径）を調節することにより、発熱組成物中に生じる空隙率を自在に制御することができ、複雑な温度制御が可能となるメリットも有する。

## 【0067】

即ち、本発明物においては、空隙形成用纖維の配合量を調節したり、空隙形成用纖維の纖維長や纖維太さ（径）を適宜選択することにより、それに応じて発熱組成物中に生じる網目構造を組み合わせ、空隙率を自在に変化させ、初期の発熱速度を向上させたり、発熱時間を長期に亘って持続させることもできるのである。

## 【0068】

つまり、本発明物においては、空隙形成用纖維の配合量、纖維長及び纖維太さ（径）を調節し、発熱組成物中に生じる空隙率を自在に制御することにより、所望の特性に応じた発熱組成物になり得るのである。

## 【0069】

従って、本発明物において、空隙形成用纖維の配合量、纖維長及び纖維太さ（径）としては、発熱組成物に要求される特性に応じて適宜選択するものであり、一概に限定されるものではないが、一般的な空隙形成用纖維の配合量としては、上述の発熱組成物全体の0.1～20重量%の範囲、好ましくは1～10重量%の範囲のものが好ましく、又、空隙形成用纖維の纖維長としては、3mm以下のものが好ましく、特に、2mm以下のものが更に好ましく、0.005～1.5mmのものが一層好ましく、更に纖維太さ（径）としては、より細いもの、つまり、500ミクロン以下のものが好ましく、200ミクロン以下のものが更に好

ましく、更に、100ミクロン以下のものが好ましく、特に、0.005~50ミクロンのものが一層好ましい。

#### 【0070】

空隙形成用纖維の配合量が発熱組成物全体において、0.1重量%未満になると、少なすぎて空気の供給路の形成が不十分となって、発熱組成物中の発熱物質と空気との接触が悪くなるおそれがあり、一方、20重量%を超えると、発熱物質の絶対量が不足したり、発熱組成物の流動性に影響を与えたり、所要の発熱時間の確保が困難になる虞があるのでいずれも好ましくない。

#### 【0071】

又、空隙形成用纖維の纖維長が、3mmを超えると、コーチーから押し出す際やドクターでかき取る際に、コーチーの押し出し方向に纖維方向が並んで、充分な網目構造が形成され難くなったり、ドクターに引っ掛けたり、積層面が粗くなって積層量が不安定になるため好ましくない。又、空隙形成用纖維の纖維長が、0.005mm未満になると、長さが短すぎて網目構造の形成が不十分となって効果が乏しくなる結果、発熱組成物中の発熱物質と空気との接触が悪くなるおそれがあるので好ましくない。

#### 【0072】

更に、空隙形成用纖維の纖維太さ（径）が、500ミクロンを超えると、効率良く網目構造が形成され難くなったり、流動性に悪影響を与えるため好ましくない。又、空隙形成用纖維の纖維太さ（径）が、0.005ミクロン未満になると、細すぎて空気の流入経路が当該纖維によってふさがれる結果、発熱組成物中の発熱物質と空気との接触が悪くなるおそれが有るので好ましくない。

#### 【0073】

なお、ここで挙げた空隙形成用纖維の配合量、纖維長及び纖維太さは、あくまでも一般的な範囲であり、配合量と纖維長を個別に調節するだけではなく、これらのパラメーターをバランス良く調節することによって、更に複雑な温度制御も可能となるのである。

#### 【0074】

又、異なる纖維長や纖維太さを有する空隙形成用纖維を、数種類混合して用い

ることにより、一層複雑な温度制御も可能となるのである。

#### 【0075】

空隙形成用纖維として、特に、幹部から枝部が分枝した構造を有する多分枝構造体の空隙形成用纖維の増粘効果により、増粘剤の量を減少することができるのであり、さらに、印刷適性であるタレ防止の観点からも好ましいのである。

#### 【0076】

即ち、空隙形成用纖維として、多分枝構造体のものを用いることにより、幹部と枝部が複雑に絡み合うことができるため、空隙の形成能が著しく高くなる結果、その配合量を少量にすることができ、発熱組成物の流動性に影響を与えずに、所望の空隙率の発熱組成物を容易に形成することができる。

#### 【0077】

なお、この場合の多分枝構造体の空隙形成用纖維の枝部と幹部の太さ（径）としては、発熱組成物に要求される特性に応じて適宜選択するものであり、一概に限定されるものではないが、一般的には、より細いものが効果的であり、その幹部が、500ミクロン以下の平均径を有するものであることが好ましく、更に数ミクロン～300ミクロンのものが一層好ましく、一方、その枝部が、150ミクロン以下の平均径を有するものが好ましく、更に、0.005～50ミクロンのものが好ましく、特に、0.001～25ミクロンのものが一層好ましい。

#### 【0078】

本発明物において用いられる空隙形成用纖維としては、前述の特性を有する公知の「天然纖維」或いは「人造纖維」からなる有機質及び／又は無機質の纖維材料を好適に用いることができ、発熱組成物に要求される特性に応じて適宜選択して用いることができる。

#### 【0079】

具体的に例えれば、天然纖維としては、綿花、カポック、亜麻、ラミー、大麻、黄麻、しゅろ、マニラ麻、サイザル麻及びココヤシ纖維等の植物纖維や、或いは家蚕絹、柞蚕絹、羊毛、カシミヤ毛、ラクダ毛、アルパカ毛、モヘヤー及び兎毛、牛毛、馬毛及び人毛等の動物纖維を挙げることができる。

#### 【0080】

一方、人造纖維としては、ビスコース人絹、ビスコース・スフ、ベンベルグ、大豆カゼイン纖維、落花生タンパク纖維、トウモロコシタンパク纖維及び牛乳カゼイン纖維等の再生纖維や、ポリアミド系纖維、ポリアミド系合成纖維、ポリエステル系合成纖維、ポリビニルアルコール系合成纖維、ポリ塩化ビニル系合成纖維、ポリ塩化ビニリデン系合成纖維、アクリル系合成纖維、メタクリル系合成纖維、ポリオレフィン系合成纖維、フルオロカーボン系合成纖維又はポリウレタン系合成纖維等の合成纖維、或いは、ガラス纖維、石綿（アスベスト）、炭素纖維、炭化ケイ素纖維及びステンレス・スチール纖維等の鉱物纖維や無機纖維を挙げることができる。

#### 【0081】

その他、纖維素を酢酸化して酢酸纖維素に変え、これを溶剤に溶かして紡糸した酢酸人造纖維や、天然物質と合成物質とを共重合してつくったシノン等のいわゆる半合成纖維と呼ばれるものも用いることができる。

#### 【0082】

勿論、これらの纖維の中でも、疎水性を有するものや多分枝構造を有するものが、本発明物における空隙形成用纖維として好ましいことは前述の通りであり、従って、前記の空隙形成用纖維のうち疎水性や多分枝構造を有しない纖維については、当該纖維に対してフィブリル化等の処理をして多分枝構造にしたり、熱処理やコーティング等の処理を加えて疎水性にしたりして用いることがより好ましい態様となる。

#### 【0083】

中でも、本発明方法における空隙形成用纖維としては、疎水性、ダレ防止、増粘効果、流動性の安定、空隙形成性及び成分分離防止等の観点から、多分枝纖維化したポリオレフィン系の合成纖維が最も好ましい。

#### 【0084】

なお、前記多分枝纖維化したポリオレフィン系合成纖維の市販品の例としては、例えば三井化学社製のケミベストシリーズであるFD990、FD780、FD380、FDSS-2及びFDSS-5を挙げることができる。

#### 【0085】

次に、本発明発熱体について詳細に説明するが、本発明物の説明において記載した事項と重複する部分については、繰り返しを避けるため省略する。

【0086】

本発明発熱体は、本発明物が少なくとも一部に通気性を有するシート状包材内に積層、封入されてなることを特徴とする。

【0087】

即ち、本発明発熱体において用いられる本発明物としては、前述のものが挙げられるのであり、しかも前記本発明物のバリヤー水分を前記シート状包材及び／又は後述する包材に設けられた吸水シートに吸収させるように構成している。

【0088】

これにより、本発明発熱体においては、包材に積層、封入された本発明物中のバリヤー用水分の一部ないし全部が前記包材に吸収されて本発明物内部に連続的な空隙が形成されるようなる。

【0089】

ここにおいて、「吸水性」とは、素材自体が吸水性を有するものの他、合成樹脂製の包材のように素材自体は水分を吸収しないが、形成された微細孔や纖維間の隙間に水分が吸着されるものも含む。

【0090】

ところで、本発明発熱体において、基材又は被覆材のうち少なくとも一方が吸水性を有する場合、この種、包材のヒートシール性が乏しい結果、包材の周辺部におけるシール部のヒートシールが脆弱になるため、ホットメルト系接着剤等による接着剤や粘着剤を介在させて封着する必要がある。

【0091】

しかしながら、このように発熱体の周辺部をホットメルト系接着剤等で接着しても、温度上昇に伴いシール強度が低下し剥がれる危険性があり、また、吸水性の基材や被覆材は親水性であり、しかもシールが不完全で密封性が得られないため、鉄イオン等のにじみや染み出し等によって衣類や皮膚を汚すなどの問題や、発熱組成物中の水分を基材及び／又は被覆材が吸収するためシール強度が一層低下しシール部が剥がれるなどの問題ある。

## 【0092】

そこで、本発明発熱体においては、シール部のシール強度とシール部の密封性を高めるために、前記包材（基材及び被覆材）として疎水性のものを用い、当該包材内に後述する吸水シートを積層し、発熱組成物中のバリアー水分を当該吸水シートに吸収させるように構成したもの用いるのが、両者が強固に接合する結果、層間剥離がなく、信頼性を著しく向上することができるため好ましいのである。

## 【0093】

又、このように吸水シートを積層した場合、当該吸水シートが、発熱組成物の滲出を防ぐ防波堤のような役目を果たすため、この基材や被覆材に対してパンチ穴等の比較的大きな径の穿孔を形成することが可能となるのである。

## 【0094】

この基材及び被覆材の好適な例としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン又はエチレン-酢酸ビニル共重合けん化物等の熱可塑性樹脂、更に天然ゴム或いは合成ゴムなどが挙げられ、又、包材において、基材と被覆材とは互いに熱融着又は熱接着性が可能であれば、同種のものでも或いは異種のものでも使用可能である。

## 【0095】

又、本発明発熱体で用いられる基材及び被覆材としては、通気性（多孔質）或いは非通気性のフィルム状ないしシート状のものであって、熱接着性若しくは熱融着性を有するものが好ましく、前記熱可塑性樹脂をフィルム状ないしシート状に成形された単層のフィルムないしシートも好適に用いられるのであり、具体的には、例えばポリエチレン／ポリエステル、ポリエステル不織布／ポリエステル又は不織布／ポリエチレン等の積層フィルム・シートも好適に用いられるのであり、この基材や被覆材は、吸水シートの積層によってパンチ穴等の穿孔形成が可能であるから、必ずしも、多孔質のフィルムないしシートを用いる必要は無いのである。

## 【0096】

又、前記の基材及び被覆材の厚さとしては、用途によって大きく異なり、特に限定されるものではない。具体的には、例えば特開平10-155827号公報に記載されているものがその例として挙げられる。

## 【0097】

前記非通気性の高分子材料からなるフィルムないしシートに通気性を与える方法としては、従来公知のものが挙げられるが、具体的には、例えばフィルムないしシートを形成する時に延伸させて通気孔を形成する方法、更にこのフィルムないしシートから特定成分を抽出して通気孔を形成する方法の他、フィルムを形成した後、パンチングや細針穿孔により機械的に通気孔を形成する方法等が挙げられるのであり、これによって、通気性のフィルムないしシートが得られる。

## 【0098】

ところで、基材と被覆材のうち少なくとも一方或いは一部が通気性を有する場合において、その通気性は、発熱組成物の反応速度ないし発熱温度の制御に大きな影響を与えるので、効果的な温熱効果を得ると共に、低温火傷を防止して安全性を確保するために、通気性を管理することが好ましい。

## 【0099】

従来の粉体状の発熱組成物を使用したシート状発熱体の場合、シート状態を維持するために、延伸による多孔質フィルムを用いているが、多孔質フィルムは延伸による製造方法によるため、通気量のバラツキが大きい、通気量の測定に時間がかかる、測定器が高価である、フィルムが高価である、ロット毎、ロット間のバラツキが大きいため管理も大変である等の問題がある。

## 【0100】

ところが、本発明発熱体においては穿孔フィルムを用いてシート状態を維持できるため、管理の面倒な多孔質フィルムを必須としないのであり、従って、穿孔フィルムを使用できることで初期発熱が早く、安定した温度制御が容易に可能になり、又、穿孔穴の大きさや配列（間隔）で発熱特性の管理ができ、更に、孔の部分から発熱が即開始され、逐次穴の周囲に発熱が移動し、持続時間も延長でき、使用中の過熱も防止でき、特に、孔の間隔により温度特性が容易に制御できるのである。

## 【0101】

本発明において、この通気度は、用途によっても異なるが、具体的には、通気度の測定は、ガーレー式デンソーメーター〔(株)東洋精機製作所製、型式G-B2C〕で、一般的に身体用では5~50秒/m<sup>1</sup>、靴用では0.5~5秒/m<sup>1</sup>程度が好ましい。

又、本発明において、穿孔穴の針径は、直径0.9~2mmを用い、針の間隔は4~10mm間隔で行うのが好ましい。

## 【0102】

前述のように、本発明発熱体における好ましい態様は、発熱組成物中のバリヤー用水分を当該発熱組成物の片面又は両面を覆う通気性の吸水シートに吸收させることであり、これによって、発熱物質のバリヤー層を除去すると共に発熱組成物を多孔質にして、空気との接触が良好になるように形成される。

## 【0103】

この吸水シートとしては、通気性を有する吸水性のシートで形成されたものであって、前記発熱組成物と接触し、その水分の一部を吸收するものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、再生紙、紙、ボール紙、コートボール紙、ライナー紙又はパルプ不織布等の紙類、吸水性の発泡フィルム・シート(吸水性発泡ポリウレタン等の発泡体)、レーヨンやコットン等の親水性の纖維で形成された不織布、織布又は編み物等が挙げられるのであり、これらのうち、吸水性や機能性更に経済性を優先させる場合には、紙、ボール紙又はライナー紙を用いるのが好ましく、又、得られた発熱体のソフト感を必要とする場合には、空隙率の大きい不織布を用いたり、クッション性のある疎水性の不織布を、基材や被覆材と前記吸水シートとの間に積層すれば良いのである。特に、これらの素材は、下着の内側に張り付けて使用する場合、使用間が著しく優れるだけでなく、低温火傷が防止できる等、極めて良好な結果が得られるのである。

## 【0104】

本発明発熱体において、他の好適な吸水シートの例やその坪量更に吸水量並びに通気量等は、例えば平成13年3月1日付け出願の特願2001-56873号に記載されているものが挙げられる。

## 【0105】

本発明発熱体においては、気密性の外包材に封入するまでの任意の時点で、基材又は被覆材において、用途によっては、そのいずれか一方の露出面の少なくとも一部に粘着剤層が形成されているのが好ましい。

## 【0106】

この粘着剤層としては外皮に粘着可能な層であれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えば湿布剤又は粘着剤で形成された層が挙げられる。

## 【0107】

前記粘着剤層としては、溶剤型粘着剤、エマルジョン型粘着剤又はホットメルト型粘着剤で形成された層が挙げられる。

## 【0108】

この粘着剤層の厚さとしては特に限定されるものではないが、具体的には、例えば特開平10-155827号公報に記載されているものがその例として挙げられる。

## 【0109】

本発明発熱体においては、基材及び／又は被覆材の露出面における粘着剤層としては、プラスター剤、湿布剤を含有する湿布層、或いは経皮吸収性薬物を含有又は担持している薬物含有層であるものが、温熱効果に加えて、湿布効果や薬物による治療ないし薬理効果が得られるので望ましく、この粘着剤層の具体例としては、例えば特開平10-155827号公報に記載されているものが挙げられる。

## 【0110】

ところで、本発明発熱体は、例えば平成8年6月17日付け出願の特願平8-177404号(平成7年7月8日付け出願の特願平7-196035号の国内優先)の明細書に記載されている方法で製造される。

## 【0111】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0112】

本発明の実施例に係る本発明発熱体は、図1の断面模式図に示すように、縦100mm、横70mmの長方形のシート状包材1内に流動性で管理された発熱組成物（流動性発熱組成物）2が積層され、更に通気性を有する吸水シート3が前記発熱組成物2の上面を覆い、且つシール部4に介在しないように積層されてなり、この場合、前記包材1は、非通気性の基材5と、通気性を有する被覆材6とからなり、前記シール部4が熱融着してなるものである。

## 【0113】

前記基材5としては、十分な柔軟性が得られるように、ポリエステル100%の不織布（厚さ0.50mm、ユニテック株式会社製ソフロンE P-40 40g/m<sup>2</sup>）5aにおいて、その外側面に厚さ25μmの非通気性ポリエチレン製フィルム5bをラミネートしたもの用いた。

## 【0114】

又、前記被覆材6は、前記基材5と同様のものを用い、これに細針（直径0.8mm）穿孔処理（穿孔間隔10mmで54個）を施したもの用いた。

なお、この被覆材6の最終的な通気度は、ガーレー式デンソーメータで20秒/100m<sup>1</sup>程度になるように調整してある。

## 【0115】

ところで、後述の流動性発熱組成物2を、前記基材5におけるポリエステル不織布5a上面に積層し、更にその上から吸水シート3を前記発熱組成物2上に積層し、さらに、前記被覆材6をその穿孔処理したポリエチレンフィルム6aが吸水シート3と接触するように積層してなる。

## 【0116】

前記吸水シート3は、ポリマーシート〔（紙18g/m<sup>2</sup>）／（吸水性ポリマー 三洋化成 サンフレッシュ ST-100 12g/m<sup>2</sup>）／（紙18g/m<sup>2</sup>）〕吸水率が自重の約10倍のものを用い、その水分の一部を吸収するものであり、縦88mm、横58mmの長方形の形状、即ち、前記の基材5と被覆材6とのシール部を除いた形状に打ち抜いて形成されている。

## 【0117】

なお、前記の発熱組成物2は、以下の方法で製造した。

まず、発熱成分である鉄粉（同和鉄粉社製 DKP）100重量部に対し、炭素成分としての活性炭（ノリット社製 SA-Super）10.0重量部、金属の塩化物として食塩（塩化ナトリウム）4.0重量部、増粘剤としてCMC（第1工業製薬社製 商品名 セロゲンHH）0.9重量部、空隙形成用纖維であるポリオレフィン纖維（三井化学社製 ケミベストFDSS-5）3.0重量部及びpH調整剤として水酸化カルシウム0.2重量部を混合し、水45.0重量部の配合割合の原料を計量した。

#### 【0118】

鉄粉を除く粉体原料をミキサー（ダルトン社製 5DMr型 容量 5リットル）に投入しブレードの回転数を63 rpmに固定し、2分間混合した後、水分を加え5分間混練し、粘体状になってから60重量部の鉄粉を加え、5分間混練し、更に残りの鉄粉を加え、5分間混練を行い流動性発熱組成物を製造したものである。

#### 【0119】

その後、ブレード、容器内の付着物を清掃し、再度、5分間混練を行い、流動性及び粘度測定を行い、水分調整を行う。最終的に加えた水分量は、鉄粉（同和鉄粉社製 DKP）100重量部に対し、48.0重量部であった。

#### 【0120】

又、この発熱組成物2の流動性は、テキスチャーアナライザーによる測定で5 kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0121】

この実施例では、前記発熱組成物2を板厚0.5mmの孔版を使用し、スクリーン印刷で基材5におけるポリエステル不織布5a上に縦85mm、横55mmの長方形の形状で積層し、一方、シール部を除いた形状に打ち抜いた前記吸水シート3を前記発熱組成物2上に積層して、当該発熱組成物2の粘着力で吸水シート3を前記発熱組成物上に位置決め固定し、次いで、被覆材6を積層し、基材5のポリエステル不織布5aと被覆材6の穿孔ポリエチレンフィルム6aとのシール部4をヒートシールによってシール幅7.5mmで封着することにより、発熱

体を製造した。

【0122】

なお、製造された前記発熱体は、引き続いて包装工程に送り込まれ、図示しない気密性を有する延伸ポリプロピレン／アルミニウム蒸着無延伸ポリプロピレンフィルム製の外袋内に封入される。

【0123】

前記発熱組成物2はポリエスチル不織布5a上面に積層された後、その上から被された吸水シート3に、そのバリヤー用水分が徐々に吸収される。しかしながら、前記発熱組成物2が積層されてから外袋に封入されるまでの時間は極短時間であり、この間に発熱反応が可能になる程度に、前記発熱組成物2中のバリヤー用水分が吸水シート3に吸収されることは殆どないから、発熱反応が殆ど発生しないのである。

【0124】

従って、製造工程における発熱組成物2の発熱が起こる虞れは殆どなく、発熱反応によるロスや、前記発熱組成物2の品質低下が生じる虞れは全くない。又、発熱組成物2の配合から基材5への印刷までの工程において前記発熱組成物が凝固する恐れも殆どなくなり、凝固による歩留り低下、操業の中止、操業時間に対する制約、製造装置の洗浄の困難性及び危険性、製造装置の洗浄の頻繁性、凝固体処理の困難性などの種々の弊害を防止できる。

【0125】

又、このように発熱組成物2が流動性で管理されているから、ポンプ輸送を可能とし、更にコーチャーから押し出す際に過剰の力を要せず、モーターに負担を与えることなく速やかに基材5上面に積層することが可能になり、積層領域の制御を高精度に行えると共に、膜厚を非常に薄く、しかも均一に制御できるようになり、しかも、被覆材6と発熱組成物2との結合力によって、当該発熱組成物2が包材1内で移動することが防止されるようになる。又、このように発熱組成物2の膜厚を薄くすることにより、発熱体を超薄形にできる。

【0126】

なお、前記発熱体を外袋に封入した後、12時間経過してから外袋を破って人

の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1～2分程度で発熱温度が約38℃まで昇温し、以後38～41℃で8.5時間以上にわたって発熱した。この使用中、発熱組成物2は全く包材10内で移動することなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

#### 【0127】

この場合、発熱温度が安定し、温度のバラツキが認められず、信頼性が著しく高いことが認められたが、その理由としては以下のものが挙げられる。

#### 【0128】

即ち、本発明において、発熱組成物2には空隙形成用纖維が配合されており、この空隙形成用纖維が、発熱反応に伴う体積変化を防止し、空気の供給通路を逐次拡大、形成して内部の発熱物質と空気との接触が至極良好になり、その結果、長時間にわたって発熱反応が持続したものと解される。

#### 【0129】

又、発熱反応の効率を低下させる増粘剤を減量し、製造上適正な流動性を維持させることが課題であったが、空隙形成用纖維の配合により、増粘剤を減量しても適正な流動性を維持でき、さらに、空隙形成纖維状物質による空隙により、空気の供給通路を逐次拡大、形成して内部の発熱物質と空気との接触を至極良好にするとともに、発熱組成物の積層後、発熱組成物中の水分が発熱組成物層から吸水シートに、また反応に伴う水分の消費に伴い吸水シートから発熱組成物層に、それぞれスムースに移動できるので、含水率を早く平衡状態を保つことができる結果、工程及び製品の温度検査が早くできるのである。

#### 【0130】

更に、使用開始時においては、発熱組成物層が水分のバリアーの少ない最適発熱状態であるため、急速な発熱反応を開始でき、発熱反応の進行により発熱組成物層の水分が消費されると吸水シートから、逐次水分が補給されるため、使用開始時は温度上昇が早く、安定した温度で、反応効率の良い発熱体が得られる等、粘体状発熱組成物の多くの問題を解決することができるるのである。

#### 【0131】

加えて、発熱組成物に空隙形成用纖維を配合することにより纖維が絡み合い、

混練装置等への付着性が低下し、水洗無しで簡単に清掃できる結果、汚水処理が不要になり、環境的にも、経済的にも優れた利点が生じるのである。

#### 【0132】

特に、グラビア印刷方式で生産する場合は、版に対する付着力が低下し、包材又は吸水材への積層時の版離れが良好で均一な積層が可能となり、この点からも至極優れる上、装置も簡素化でき等、多大なメリットが生じるのである。

特に、空隙形成用纖維は、纖維長が短いものが流動性を安定的に高められ、しかも積層性も良く、空隙率は纖維長が長いものが効果的であるが積層性は悪くなり、したがって、前述の範囲のものが望ましい。

#### 【0133】

##### 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明に係る流動性発熱組成物は、前記構成を有し、即ち、包材内に積層、封入されて発熱体を形成するための発熱組成物であって、この発熱組成物が流動性で管理されてなるものであるから、以下に述べる特別顕著な効果を発現するのである。

#### 【0134】

即ち、本発明においては、発熱組成物を流動性で管理することにより、コーターから押し出す際に過剰の力を要せず、モーターに負担を与えることなく速やかに基材上面に積層することが可能になり、積層領域の制御を高精度に行えると共に、膜厚を非常に薄く、しかも均一に制御できるようになり、製造工程において、印刷技術やコーティング等の転写・印刷技術等の簡便な手段が利用できる上、非常に簡易に且つ正確に定量（計量）でき、発熱体の品質を向上することができるなどの効果を奏するのである。

#### 【0135】

又、本発明においては、発熱組成物を流動性で管理することにより、当該発熱組成物をポンプ等によりパイプ輸送することが可能となり、原料タンクから積層工程に至るまでの間において空気との接触無しで、直接包材上に積層できるなどの効果も奏するのである。

#### 【0136】

更に、本発明において、この流動性をもって管理してなる発熱組成物は、水分が発熱物質である鉄粉の周囲を覆い、係る水分層の厚みが空気に対するバリヤーとなり、当該発熱組成物中と空気との接触を防止するため、製造時における発熱による発熱物質のロスがなく、品質の低下を防止できるなどの効果も発現するのである。

## 【0137】

加えて、本発明においては、この流動性をもって管理してなる発熱組成物について、包材内に積層、封入した後、当該流動性発熱組成物中のバリヤー水分が前記包材及び／又は包材に設けられた吸水シートに移動するように構成することによって、前記発熱組成物内部において連続的な空隙が形成される結果、発熱組成物の内部における発熱反応が円滑になるなどの効果も発現するのである。

## 【0138】

本発明においては、発熱組成物内部において連続的な空隙が形成されるように構成することにより、発熱反応の効率をより著しく向上させ、さらに、発熱反応により酸化された鉄粉どうしが結合することを防止しすることができる結果、使用中ないし使用後における発熱体の柔軟性を損なうことが無くなり、柔軟性や使用感を向上させることができるなどの効果も奏するのである。

## 【0139】

更に本発明は、前記構成を有し、前記流動性発熱組成物を用いると、例えば転写、厚塗印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、孔版印刷、吹き付けなどの公知の転写・印刷技術を用いて印刷したり、ヘッドコーダー、ローラー、アプリケーター等により塗工、含浸やコーティングによって、基材上に至極容易に転写、積層できる上、高速で超薄型の発熱体を製造できるのであり、しかも発熱組成物を包材に均等に分布させることができるので効果を有するのである。

## 【0140】

そして、本発明において、吸水シートが基材と被覆材とのシール部を除いて発熱組成物層を覆うように設けられた態様のものは、被覆材と基材との完全なヒートシールが可能になり、又、吸水シートが発熱組成物中のバリヤー用水分を吸収

してバリヤー層を除去することにより、使用開始時の温度の上昇を速やかに高め、シール部のシール強度とシール部の密封性を高めることにより鉄イオンの染み出しを防止し得る効果を発現するのであり、又、このように構成することにより、包材である基材及び／又は被覆材として親水性の吸水シートを用いる必要がないので、ホットメルト接着でもシール強度や密封性を飛躍的に向上させることができるなどの効果を奏するのである。

#### 【0141】

更に、本発明においては、薄型のシート状発熱体で、しかも吸水シートによつてソフト感が一層向上し、柔軟性にも富み、発熱温度が安定で過熱を防止できるので、低温火傷を確実に防止できる結果、安全性が至極向上するなどの効果を有するのである。

#### 【図面の簡単な説明】

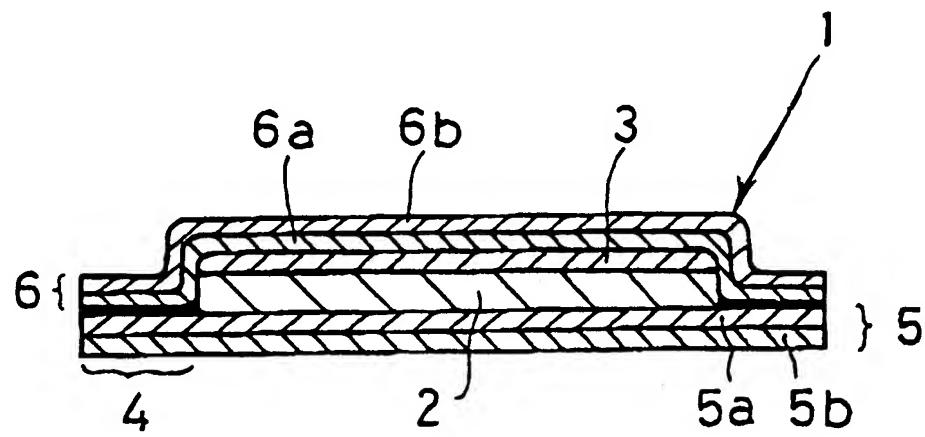
【図1】 図1は、本発明の一実施例に係る発熱体の断面模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 包材
- 2 流動性発熱組成物
- 3 吸水シート
- 4 シール部
- 5 基材
- 6 被覆材

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 本発明は、包材内に積層、封入されて発熱体を形成するための発熱組成物において、この発熱組成物が流動性をもって管理されていることによって、製造時の発熱物質のロスを防止し、取り扱い性が至極良好で任意の形状の発熱体を簡便に製造できる上、コーチャーの押し出し用ポンプ等に過度の負荷を与えることなく、流動性発熱組成物を包材内に均等な厚さに分布・維持することができる所以あり、特に、前記流動性発熱組成物が前記包材内に積層、封入された後、当該流動性発熱組成物中のバリヤー用水分が前記の包材及び／又は包材内の吸水シートに移動するように構成することにより、前記発熱組成物内部に連続的な空隙が形成され、複雑な温度制御が可能となる流動性発熱組成物及びこれを用いた発熱体を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、包材内に積層、封入されて発熱体を形成するための発熱組成物であつて、この発熱組成物は流動性で管理されてなるものであることを特徴とする流動性発熱組成物及びこれを用いた発熱体。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [395023565]

1. 変更年月日 1995年11月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 栃木県栃木市祝町12-6

氏 名 株式会社元知研究所